

**MANUFACTURE OF ELECTRODE BASE BODY FOR LEAD STORAGE BATTERY**

Patent Number: JP60037663  
Publication date: 1985-02-27  
Inventor(s): KOBAYASHI YOSHIHIRO; others: 01  
Applicant(s): MATSUSHITA DENKI SANGYO KK  
Requested Patent: ☐ JP60037663  
Application Number: JP19830145826 19830810  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01M4/82  
EC Classification:  
Equivalents: JP1586416C, JP2012385B

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain an electrode base body containing a small quantity of tin and having the same effect as that formed using a large percentage of tin by coating the surface of a slab consisting of a tin-calcium-lead-system alloy with a tin-calcium-lead-system alloy containing a larger quantity of tin than the slab before the thus obtained body is formed into the electrode base body.

**CONSTITUTION:** A slab is casted from a lead alloy composed of 0.2wt% of tin, 0.08wt% of calcium and the remaining part of pure lead. The thus obtained slab is continuously immersed in a molten lead-alloy bath consisting of 5wt% of tin, 0.08wt% of calcium and the remaining part of pure lead before being removed from the bath immediately after the immersion so as to coat the surface of the slab with lead alloy layer containing a large percentage of tin. Next, the thus treated slab is rolled with a roller into a thin plate. The thin plate is then formed into an expanded porous metallic plate which is then used as a supporter for a positive electrode.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-37663

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
H 01 M 4/82

識別記号 庁内整理番号  
6933-5H

⑭ 公開 昭和60年(1985)2月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 鉛蓄電池用電極基体の製造法

⑯ 特 願 昭58-145826

⑰ 出 願 昭58(1983)8月10日

⑱ 発 明 者 小 林 嘉 博 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑲ 発 明 者 川 瀬 哲 成 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地  
㉑ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

鉛蓄電池用電極基体の製造法

2. 特許請求の範囲

錫-カルシウム系鉛合金よりなるスラブの表面に、この合金よりも錫含有量の多い錫-カルシウム系鉛合金のコーティングを施した後、圧延工程により薄板とし、得られた薄板をエキスパンド加工または打抜き加工により多孔性電極基体とすることを特徴とする鉛蓄電池用電極基体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、ペースト式鉛蓄電池用電極基体の製造法に関する。

従来例の構成とその問題点

ペースト式鉛極板の基体は、アンチモン-鉛系合金を鋳造により格子状として用いる方法と、錫-カルシウム-鉛系合金により、まず板をつくった後に、機械加工でエキスパンド状としたり打ち抜き板とする方法などが広く実施されている。こ

こでアンチモン-鉛系合金を用いる場合と、錫-カルシウム-鉛系合金を用いる場合において加工方法が異なるのは、錫-カルシウム-鉛系合金の方がアンチモン-鉛系合金よりも鋳造がかなり難しいことによるものである。つぎに、アンチモン-鉛系合金を用いた場合と、錫-カルシウム-鉛系合金を用いた場合の特性上の主な違いは、錫-カルシウム-鉛系合金を用いた場合においては、鉛蓄電池の自己放電が少なくなり、たとえば自動車用の鉛蓄電池としたときは、長期間補水の必要がなくなる特長を有することである。

なお、この錫-カルシウム-鉛系合金を用いる場合は、とくに正極に適用するときに顕著であるが、錫の割合が多ければ多いほど蓄電池の起電反応に直接関与する鉛ペーストから生成した活物質との密着状態が良好になるためであると考えられるが、繰り返し充放電サイクル時の放電容量の減少が小さくなったり、異常に深い放電を行なった後で比較的長期間充電をせずに放置した時の充電の受入れ性能が良好になるなどの特徴がある。

ただし、ここで有効な成分として働く錫は、あまり量が多すぎると、極端に深い放電状態となった時に、電解液が中性に近くなるため錫の溶解度が増し、蓄電池の充電によりこの多量に溶解した錫がデンドライト状に析出して正極と負極の間をショートさせる現象があった。

そこで、充放電特性からの要望と、この深い放電時のショート防止からの要望から、錫の割合は0.2~1重量%程度の範囲としていることが多い。勿論、極端に深い放電時のショート現象を除けば、特性向上を指向するためには、錫成分を1重量%以上とすることが良いことは当然明らかである。

#### 発明の目的

本発明は、錫-カルシウム-鉛系合金を用いる鉛蓄電池電極基体の錫の割合を平均としては比較的少ない量のみしか使用せずに、多い割合で用いる場合と同様の効果を得るとともに、正極と負極間のショート現象を抑制することを目的とする。

#### 発明の構成

本発明は、錫-カルシウム-鉛系鉛合金よりな

るスラブの表面に、スラブよりも錫含有量の多い錫-カルシウム-鉛系鉛合金のコーティングを施した後、圧延工程により薄板とし、得られた薄板をエキスパンド加工または打ち抜き加工により多孔性の電極基体とすることを特徴とする。

本発明において、スラブ表面にのみ錫の含有量の多い鉛合金をコーティングするのは、このスラブを薄板にしたうえで多孔体とし、この多孔体を電極基体としたとき、主に電極基体とペーストより生成した活物質との接触面で充放電時の特性に好影響を及ぼすのは電極基体表面近傍に存在する錫あるいは半導体的性格を持つものと思われる錫酸化物の濃度の大きさであると考えらるからである。

#### 実施例の説明

正極板6枚、負極板6枚、セパレータ10枚よりなる単電池6個を一組とする公称電圧12V、5時間率の放電容量28Ahの自動車用鉛蓄電池に対する適用例を示す。

正極用の電極支持体を以下の方法で作った。

まず、錫0.2%（重量比率で示す、以下同じ）、

カルシウム0.08%、残部を純鉛とする組成の鉛合金で厚さ9mm、幅6cmのスラブを鋳造する。得られたスラブを、錫6%、カルシウム0.08%、残部を純鉛とする鉛合金の溶湯中へ連続的に浸漬し直ちに引き出すことにより、スラブ表面に厚さ約0.6mmの錫成分の多い鉛合金層を付着形成させる。つぎに、このスラブをロールで圧延して厚さ1.1mmの薄板とする。この薄板を公知の方法でエキスパンドメタル状の多孔体として正極用の支持体とする。

また、比較例として、上記の実施例に用いた錫成分の多い鉛合金層を付着形成する前の鉛合金スラブ、すなわち錫0.2%、カルシウム0.08%、残部純鉛の鉛合金のみで鋳造されているスラブをそのままロールで圧延して厚さ約1.1mmの薄板とし、つぎに、実施例と同様にエキスパンドメタル状の多孔体としたものを正極用支持体とする。

実施例および比較例の正極用支持体に公知の方法で鉛ペーストを練塗して厚さ約1.8mmの帯状に連続する正極板とし、これを所定の寸法に切断す

ることにより一枚ずつの正極板を得た。

なお、負極板は、実施例、比較例いずれの蓄電池も公知のエキスパンドメタル（鉛-錫-カルシウム系合金を用いる）を支持体とする極板を用いた。

以上の工程で得られた実施例および比較例の鉛蓄電池に各々12Ωの抵抗を負荷として接続した状態で10日間、40℃の雰囲気中に置き、その後負荷を取りはずし、常温中で12V、最大25Aの定電圧充電器により2時間充電を行ない、

160Aの急放電を端子電圧が6Vになるまで行なった時の放電持続時間はつぎの通りとなった。

実施例：3分10秒

比較例：2分02秒

以上のように、本発明によれば異常に深い放電状態で長期間保った時の充電の受け入れ性にすぐれており、その結果として、放電特性がすぐれた電池を得ることができる。これは、本発明の構成では、正極板の支持体の表面における錫成分の割合が多いので、支持体と活物質である鉛化合物と

の物理的な密着性が良好になるため、あるいは鉛蓄電池の充電時に生じることが予想される錫酸化物が活物質である鉛化合物と支持体表面の間の電気的な接触抵抗を下げるためなどであろうと考えられる。

なお、実施例では、本発明の適用を正極板用の支持体に対する場合について説明したが、本発明は負極板の支持体に対して適用しても、正極の支持体に適用した場合ほど顕著ではないが、同様の効果を期待することができる。

また、錫-カルシウム系鉛合金製のスラブにコーティングする錫-カルシウム系鉛合金中の錫の含有割合は、スラブ中の錫の含有割合より多い範囲で自由に選ぶことができるが、概ね1〜63%程度の範囲で良好な効果が見られることが明らかとなった。

さらに、本発明では電極基体表面には錫成分の割合の多い鉛合金のコーティングを施すが、このコーティング層は鉛合金製スラブに形成させたのち、このスラブを圧延して薄板とする工程を経る

ので、極めて薄い層となっており、このため電極基体全体としては錫成分が余り増加せず、このため極端に深い放電を行なった後の充電時においても錫のデンドライト成長による正極と負極間のショート現象は見られない。

#### 発明の効果

以上のように、本発明によれば、錫の割合を少なくして充放電特性にすぐれ、ショートのない鉛蓄電池を与える電極基体を得ることができる。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名